

Verfahren zur Herstellung tiefstockender aliphatischer
Carbonsäuren.

Es ist bekannt, daß man aus Aldehyden durch Alkalis~~ch~~melze die zugehörigen Carbonsäuren gewinnen kann. Hierzu hat man bisher natürlich vorkommende oder aus Naturstoffen isolierte oder durch geeignete Umwandlung erzeugte Aldehyde bzw. synthetisch auf dem Wege der Kohlenoxydhydrierung anfallende Ausgangsstoffe verwendet. Die dabei entstehenden Carbonsäuren zeigten einen Erstarrungspunkt, wie er für Carbonsäuren entsprechender Molekülgröße bekannt ist.

Es wurde die überraschende Beobachtung gemacht, daß man bei der Ausführung der Alkalis~~ch~~melze hinsichtlich des Erstarrungspunktes hiervon völlig abweichende Säuren und Säuregemische erhält, wenn man Aldehyde oder Aldehydgemische verarbeitet, die bei der katalytischen Wassergasanlagerung an Olefine entstehen. Die unter diesen Umständen erhaltenen Carbonsäuren besitzen einen außerordentlich tief liegenden Stockpunkt, wie er bei Säuren gleicher Molekülgröße auf einfache Weise bisher nicht erreichbar war. Derartige organische Säuren sind ein außerordentlich wertvolles Ausgangsmaterial, beispielsweise zur Herstellung tiefstockender Lösungsmittel oder zur Ausführung technischer Synthesen.

Bei der Ausführung der erfindungsgemäßen Alkalis~~ch~~melze ist es von besonderem Vorteil, daß die erwähnten Aldehyde auch in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen und/oder Dickölen und/oder organischen Metallverbindungen zur Reaktion gebracht werden. Derartige Zusatzstoffe liegen in den Ausgangsstoffen, die sich bei der katalytischen Wassergasanlagerung ergeben, bereits in hinreichender Menge vor. Die Dicköle entstehen durch teilweise Polymerisation der Ausgangsaldehyde, während die Kohlenwasserstoffe aus den zur Verarbeitung kommenden Olefin-Paraffingemischen stammen. Organische Metallverbindungen bilden sich aus den bei der Wassergasanlagerung benutzten Katalysatoren und mischen sich den gewonnenen Aldehyden bei. Die erwähnten Stoffe können dem Reaktionsgemisch auch besonders zugesetzt werden.

Die Alkalis~~ch~~melze wird bei einem Anfangsdruck (Stickstoff) von 1 - 5 atü begonnen und bei einem Betriebsgasdruck (entstehender Wasserstoff) bis zu 150 atü durchgeführt.

Weitere Einzelheiten sind aus den nachfolgenden Ausführungsbeispielen ersichtlich.

Ausführungsbeispiel 1

Eine synthetische Benzinfraktion, deren Siedebereich zwischen 30 und 42°C lag, wurde durch katalytische Wassergasanlage-
rung in einen rohen C₆-Aldehyd übergeführt, der nach vorsichtiger
Destillation folgende Kennzahlen aufwies:

Dichte D ₂₀	=	0,816
Brechungsindex n _D ²⁰	=	1,4069
Carbonylzahl COZ (mg CO/1 g Einwaage)	=	238
Neutralisationszahl NZ	=	0
Verseifungszahl VZ	=	15

Er enthielt 85 % reines C₆-Aldehyd, während der Rest aus Aldehyd-
Kondensationsprodukten (Dickölen) bestand. Von diesem C₆-Aldehyd wur-
den 2000 g mit 740 g festem Ätznatron, das 98 % NaOH enthielt und in
Plätzchenform zur Anwendung kam, bei einem Stickstoff-Anfangsdruck
von 5 atü im Autoklaven während 3 Stunden bis auf 325°C erhitzt.
Hierbei trat unter Wasserstoffentwicklung eine starke Drucksteigerung
ein. Der über 150 atü liegende Wasserstoffdruck wurde laufend abge-
blasen.

Nach 3 Stunden wur^{de} die Apparatur entspannt und abgekühlt.
Es ergaben sich 2500 g rohes kristallisiertes Natriumcapronat von
weiß-grauer Farbe, aus dem durch Behandlung mit 10 %-iger Schwefelsäu-
re 2080 g rohe C₆-Carbonsäure erhalten wurden (Capronsäuren). Ihre
Säurezahl lag bei 413, was einem Säuregehalt von 86 % entsprach. Die
rohe Säure wurde aus einem Kolben mit angebauter kurzer Kolonne destil-
liert.

Die Hauptmenge der Säure (1120 g) ging zwischen 190 und
200°C, im wesentlichen bei 197 bis 199°C über. Dieser Säureanteil be-
saß folgende Kennzahlen.

Dichte D ₂₀	=	0,921
Brechungsindex n _D ²⁰	=	1,4170
Säurezahl SZ	=	476 = ca. 99 % C ₆ -Säure
Stockpunkt	=	unterhalb von -75°C

Eine zweite Fraktion der Säure (660 g) destillierte man bei
200 bis 205°C; sie wies folgende Kennzahlen auf:

Dichte D ₂₀	=	0,926
Brechungsindex n _D ²⁰	=	1,4176
Säurezahl SZ	=	465 = ca. 96,5 % C ₆ -Säure
Stockpunkt	=	unterhalb von -75°C

- 3 -

Im Vergleich mit diesen beiden C_6 -Säuren besitzt normale Capronsäure folgende Kennzahlen:

Dichte D_{20}	=	0,922
Brechungsindex n_D^{20}	=	1,4145
Säurezahl SZ	=	482
Stockpunkt	=	-1,5°C
Siedepunkt	=	202°C (761 mm Hg)

Der Stockpunkt erfindungsgemäß gewonnener C_6 -Säuren liegt also außerordentlich viel tiefer als bei technisch bisher zugänglichen Capronsäuren.

Ausführungsbeispiel 2

Eine olefin-^{haltige} Benzinfraktion, die zwischen 80 und 105°C siedete, lieferte bei der katalytischen Hochdruck-Wassergasanlagerung einen rohen Aldehyd, der folgende Kennzahlen aufwies:

Dichte D_{20}	=	0,818
Brechungsindex n_D^{20}	=	1,4167
Carbonylzahl COZ (mg CO/1 g Einwaage)	=	130
Neutralisationszahl NZ	=	2
Verseifungszahl VZ	=	12

Er bestand zu 60 % aus reinem C_8 -Aldehyd, zu 22 % aus C_7 -Kohlenwasserstoffen, 18 % Dicköl und organischen Kobalt-additionsverbindungen. Von diesem rohen Aldehyd wurden 2000 g mit 410 g festem Ätznatron im Autoklaven 3 Stunden lang bis auf 325°C erhitzt, wobei anfangs ein Stickstoffdruck von 5 atü und während der Reaktion ein Wasserstoff-Abblasdruck von 130 atü aufrecht erhalten wurde.

Nach Beendigung der Umsetzung erhielt man 2380 g Natronsalze der C_8 -Carbonsäuren, die nach der Umsetzung mit Schwefelsäure 1980 g rohe C_8 -Säure lieferten. Durch Destillation wurden nach dem Übergang des Vorlaufes und des vorhandenen Wassers zwei Fraktionen erhalten, von denen die erste bei 225 bis 235°, vorzugsweise bei 230 bis 232° und die zweite Fraktion zwischen 235 bis 240° übergang. Die erzielten Ausbeuten und Kennzahlen sind aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich.

	Fraktion I 225 - 235°C	Fraktion II 235 - 240°C
Menge	= 1010 g	280 g
Dichte D ₂₀	= 0,905	0,918
Brechungsindex n _D ²⁰	= 1,4288	1,4300
Säurezahl SZ	= 365	368
Stockpunkt	= -40°C	-29°C

Im Vergleich mit diesen beiden C₈-Carbonsäuren besitzt normale Caprylsäure (C₈) folgende Kennzahlen:

Dichte D ₂₀	= 0,910
Brechungsindex n _D ²⁰	= 1,4268
Säurezahl SZ	= 387
Stockpunkt	= +16°C
Siedepunkt	= 237,5°C

In der gleichen Weise wurden die Säuren C₇ und C₉ hergestellt, die folgende Daten aufwiesen:

C ₇ -Säure	C ₉ -Säure
D ₂₀ = 0,919	0,902
n _D = 1,4228	1,4320
SZ = 421	352
Sdp = 210 - 220 (217)°C	240 - 250 (245/247)°C
Stp = -71°C	-39°C

Im Vergleich hierzu:

Oenanthsäure (C ₇)	Pelargonsäure (C ₉)
D ₂₀ = 0,918	0,906
n _D = 1,4216	1,4306
SZ = 430	354
Sdp = 221 - 222°C	253/254°C
Stp = -10°C	+12,5°C

Eine erfindungsgemäß hergestellte Carbonsäure besitzt also stets einen wesentlich tieferen Stockpunkt als die bisher bekannten technischen Säuren dieser Molekülgröße.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Herstellung tiefstockender Carbonsäuren aus entsprechenden Aldehyden durch Alkalischemelze und nachfolgende Behandlung mit Mineralsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausgangsmaterial Aldehyde oder Aldehydgemische verwendet,

die durch katalytische Wassergasanlagerung an ungesättigte Kohlenstoffverbindungen, insbesondere an olefinhaltige Kohlenwasserstoffgemische, gewonnen wurden.

2.) Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, da -
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man die Alkalischemelze
in Gegenwart von Dickölen und/oder Kohlenwasserstoffen und/oder
organischen Metallverbindungen vornimmt, vornehmlich von solchen,
die in den Reaktionsprodukten der katalytischen Wassergasanlagerung enthalten sind.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT